

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT/JP99/03375

24.06.99

JP 99/03375
日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

EJU

REC'D 12 JUL 1999
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年 6月24日

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第177887号

出願人
Applicant(s):

セイコーエプソン株式会社

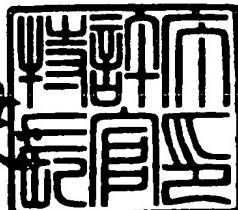
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 3月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山建志



出証番号 出証特平11-3017605

【書類名】 特許願

【整理番号】 J0070352

【提出日】 平成10年 6月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明の名称】 水性インク組成物とこれを用いたインクジェット記録方法、ならびに、これらを用いて記録された記録物

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 宮林 利行

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代表者】 安川 英昭

【代理人】

【識別番号】 100093388

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 喜三郎

【連絡先】 0266-52-3139

【選任した代理人】

【識別番号】 100095728

【弁理士】

【氏名又は名称】 上柳 雅誉

【選任した代理人】

【識別番号】 100107261

【弁理士】

【氏名又は名称】 須澤 修

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013044

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

一 【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711684

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性インク組成物とこれを用いたインクジェット記録方法、ならびに、これらを用いて記録された記録物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料を200～400nmの紫外域に吸収を有する高分子分散剤で分散せしめた顔料分散液と水と水溶性有機溶媒とを少なくとも含んでなることを特徴とする水性インク組成物。

【請求項2】 顔料を紫外線吸収能及び／又は光安定化能を有する高分子分散剤で分散せしめた顔料分散液と水と水溶性有機溶媒とを少なくとも含んでなることを特徴とする水性インク組成物。

【請求項3】 前記高分子分散剤が、構造中に疎水性基と親水性基と、紫外線吸収能及び／又は光安定化能を有する部位とを有することを特徴とする請求項1ならびに請求項2記載の水性インク組成物。

【請求項4】 前記紫外線吸収能及び／又は光安定化能を有する部位が、芳香族单環炭化水素基、縮合多環芳香族炭化水素基、複素单環基、縮合複素環基からなる群から選択されるものである、請求項3記載の水性インク組成物。

【請求項5】 前記紫外線吸収能及び／又は光安定化能を有する部位が、ベンゾフェノン骨格、ベンゾトリアゾール骨格、ヒンダードフェノール骨格、サリチレート骨格、シアノアクリレート骨格、ヒンダードアミン骨格からなる群から選択されるものである、請求項3記載の水性インク組成物。

【請求項6】 前記高分子分散剤が、平均分子量が1000～50000であることを特徴とする請求項3記載の水性インク組成物。

【請求項7】 前記高分子分散剤が、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体からなる群から選択されるものであることを特徴とする請求項3記載の水性インク組成物。

【請求項8】 前記高分子分散剤の親水基がカルボキシル基、スルホン酸基、磷酸基、アミド基、アミノ基からなる群から選択されるものである、請求項3記載の水性インク組成物。

【請求項9】 前記高分子分散剤の疎水基がアルキル基、置換アルキル基、芳香族单環炭化水素基、縮合多環芳香族炭化水素基、複素单環基、縮合複素環基からなる群から選択されるものである、請求項3記載の水性インク組成物。

【請求項10】 請求項1もしくは請求項2記載の水性インク組成物において、粒子径が5～200nmであるポリマー微粒子を少なくとも含んでなる水性インク組成物。

【請求項11】 請求項10記載のポリマー微粒子が、最低成膜温度が30℃以下であるポリマーエマルジョンの分散粒子である水性インク組成物。

【請求項12】 請求項1～11のいずれか一項に記載の水性インク組成物により記録された記録物。

【請求項13】 インクジェット記録ヘッドのインク吐出孔からインクの液滴を吐出し、記録媒体に付着させて画像を形成するインクジェット記録方法において、かかるインクとして請求項1～11記載のいずれか一項記載の水性インク組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項14】 請求項1～11記載のいずれか一項記載の水性インク組成物と、請求項13記載のインクジェット記録方法によって記録された、インクジェット記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インク組成物に関する。更に詳しくは、インクジェット記録方法に好ましく用いられるインク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

インク組成物を用いた記録方法にあっては、色材を溶解または分散させる溶媒成分が必須である。この溶媒成分は安全性の観点から水および水溶性有機溶媒との混合溶媒が広く用いられている。インク組成物が記録媒体上に適用されると、この溶媒成分が記録媒体にしみ込むか、または蒸発することで、色材成分を記録媒体上に定着させ、文字または画像の記録が行われる。得られた画像には種々の

性能が要求される。

【0003】

それら要求性能の中で耐光性については、その性能を改善するために種々の提案がなされている。一般に色材に顔料を用いた場合は、染料を用いた場合に比べて、記録物の耐光性が良好であるとされているが、カーボンブラックのような無機顔料および銅フタロシアニン顔料のような含金属有機顔料は耐光性に優れるが、他の有機顔料の多くは十分な耐光性が得られないことが指摘されていた。よって、このような有機顔料を色材として用いたインク組成物の耐光性を向上させる方法が求められている。

【0004】

また、近年、インクを吐出口から小液滴として吐出、飛翔させ、紙等の記録媒体表面に付着させて記録を行うインクジェット記録方法を用いる印刷方法が広く普及してきている。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位の画像を、高速で印刷可能という特徴を持つ。特に、カラーインクジェット記録装置は、画質品質が向上し、写真の出力機としても利用され、デジタル印刷機、プロッター、CAD出力デバイス等としても利用されるに至っている。この様な広く利用されるに至っているカラーインクジェット記録装置によって印刷された画像は、様々な利用の形態が考えられ、特に写真仕様の印刷物などはディスプレイとして長時間蛍光灯または屋外等の直射日光に暴露される場所に置かれことが多い。したがって、インクジェット記録方法によって記録された記録物においても耐光性が極めて重要な要求性能となってきた。

【0005】

インク組成物の耐光性を向上させる手段として、比較的耐光性に優れた色材を選択したり、色材自体の耐光性を向上することも行われるが、望む色調と耐光性とが一致しないことが多い。そこで、市販の紫外線吸収剤または光安定剤のインク組成物中への添加が考えられるが、これらの多くは油溶性であることから、水溶性インク組成物には十分な量を存在させることが難しい。また、紫外線吸収剤または光安定剤が水溶性である場合には、紙等の多孔性の記録媒体では、これらが水、水溶性有機溶媒とともに記録媒体内部に浸透してしまうために効果が得られ

ない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐光性に優れた印刷画像を実現するインク組成物の提供にある。さらに、本発明は、耐光性のみならず、耐擦過性、耐水性に優れた印刷画像を得ることのできるインク組成物の提供をその目的としている。そしてまた、本発明は、前記インク組成物を用いて記録された記録物の提供もその目的としている。

【0007】

さらに、本発明は、前記インク組成物を用いたインクジェット記録ヘッドのインク吐出孔からインクの液滴を吐出し、記録媒体に付着させて画像を形成するインクジェット記録方法、かかる記録方法を実現するためのインクジェット記録装置、ならびにこれらにより記録された記録物の提供をその目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、今般、顔料を紫外線吸収能および／または光安定可能を有する高分子分散剤で分散せしめた顔料分散液を用いたインク組成物によって、記録物の耐光性を向上させる手法を提案する。

【0009】

すなわち、本発明によるインク組成物は、顔料を紫外線吸収能及び／又は光安定化能を有する高分子分散剤で分散せしめた顔料分散液を用いることを特徴とするものであり、さらに詳しくは、かかる高分子分散剤が、構造中に疎水性基と親水性基とを有し、かつ、200～400nmの紫外域に吸収を有するものであることを特徴とするものである。かかる高分子分散剤は、構造中に疎水性基と親水性基と、紫外線吸収能及び／又は光安定化能を有する部位とを有するものである。

【0010】

本発明においては、本発明の紫外線吸収能及び／又は光安定化能を有する高分子分散剤を用いて顔料を分散せしめると、前記高分子分散剤が顔料粒子表面に吸

着し、顔料粒子を包み込んだ状態となる。したがって、200～400nmの紫外線がかかる高分子分散剤で遮断され、顔料、特に有機顔料の光による退色が抑えられ、本発明のインク組成物による記録物は耐光性の優れたものとなる。ただし、この理論は本発明の高分子分散剤を用いた場合の耐光性における効果を説明するために述べたものであって、本発明はこの理論によって限定されるものではない。

【0011】

なお、本発明において紫外線吸収能と、光安定可能とは、当業界において理解されている定義に従うものである。すなわち、その作用機序から、紫外線吸収能とは、一般に紫外線の持つ強力なエネルギーをケト・エノール型互変異性により徐々に熱エネルギーに変換して放出し、安定化するものを意味し、一方光安定化能とは、ラジカルの捕捉、ヒドロペルオキシドの分解、重金属の捕捉、一重項酸素の消光によって安定化するものを意味する。本発明にあっては、そのいずれかが存在すれば良いが、本発明の好ましい態様に依れば、その両方が共に存在していることが好ましい。

【0012】

具体的には、本発明によるインク組成物は、前記の顔料分散液と、水と、水溶性有機溶媒とを少なくとも含んでなるものである。または、本発明によるインク組成物は、前記の顔料分散液と、水と、水溶性有機溶媒と、ポリマー微粒子とを少なくとも含んでなるものである。前記ポリマー微粒子が皮膜形成能を有する場合においては、本発明によるインク組成物が紙等の記録媒体に付着すると、水溶性有機溶媒成分は記録媒体内に浸透して減少し、ポリマー微粒子同士が合一し、融着する。したがって、得られる記録物は耐擦性、耐水性、紙等との定着性に優れたものとなる。

【0013】

特に、常温での皮膜形成能を得るために、ポリマー微粒子のガラス転移点が30℃以下であり、また、ポリマー微粒子が水中に分散されたポリマーエマルジョンの分散粒子であってその最低成膜温度が30℃以下であることが適する。本発明のインク組成物をインクジェット記録ヘッドのインク吐出孔からインクの液

滴を吐出し、記録媒体に付着させて画像を形成するインクジェット記録方法に用いる場合には、吐出安定性、保存安定性の面から沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒が用いられる。

【0014】

【発明の実施の形態】

1. インク組成物

本発明によるインク組成物はインク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方法とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の印字方式が挙げられる。特に、本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。

【0015】

本発明によるインク組成物は、基本的に、顔料を紫外線吸収能及び／又は光安定化能を有する高分子分散剤で分散せしめた顔料分散液と、水と、水溶性有機溶媒とを含んでなる。別の態様に依れば、顔料を紫外線吸収能及び／又は光安定化能を有する高分子分散剤で分散せしめた顔料分散液と、水と、水溶性有機溶媒と、粒子径が5～200nmであるポリマー微粒子を含んでなる。そして、このポリマー微粒子は最低成膜温度が30℃以下であるポリマーエマルジョンの分散粒子であって、皮膜形成能を有するものである。

【0016】

2. 高分子分散剤

本発明によるインク組成物において用いられる高分子分散剤は、紫外線吸収能及び／又は光安定化能を有するものである。

【0017】

すなわち、本発明の好ましい態様に依れば、高分子分散剤が、200～400nmの紫外域に吸収を有するものが好ましい。さらに、本発明の好ましい態様に依れば、高分子分散剤が構造中に疎水性基と親水性基と、紫外線吸収能及び／又は光安定化能を有する部位とを有するものが好ましい。

【0018】

本発明の高分子分散剤の基礎骨格をなす高分子としては天然高分子が挙げられ

、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、アルブミンなどのタンパク質類、アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類、サボニンなどのグルコシド類、アルギン酸及びアルギン酸プロピレングリコールエステルアルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。

【0019】

さらに、本発明の好ましい態様に依れば、高分子分散剤の基礎骨格をなす高分子として合成高分子が挙げられ、アクリルコポリマー系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリウレタン系等の水に溶解する水溶性高分子を成分とすることが好ましい。これらの中で、特に疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、及び疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましい。

【0020】

さらに、好ましくはポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、及び酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体及びそれらの塩が挙げられる。さらに、高分子分散剤の平均分子量が1000~50000であることが好ましい。これらの水溶性高分子は必要に応じて、アンモニウム、アミン、無機アルカリ等の中和剤で適宜調製して用いられ

る。

【0021】

本発明の好ましい態様に依れば、本発明の高分子分散剤は、アクリルコポリマーを成分とするものが好ましく、公知の溶液重合によって得ることができる。具体的には、紫外線吸収能及び／または光安定化能を有する部位を有するモノマーと他のモノマーの種類を勘案して適宜選択される重合方法によって重合し、製造することができる。

【0022】

本発明の好ましい態様に依れば、紫外線吸収能及び／又は光安定化能を有する部位は芳香族単環炭化水素基、縮合多環芳香族炭化水素基、複素単環基、縮合複素環基からなる群から選択されるものである。

【0023】

この態様において利用可能な紫外線吸収能を有する部位としては、ベンゾフェノン骨格、ベンゾトリアゾール骨格、ヒンダードフェノール骨格、サリチレート骨格、及びシアノアクリレート骨格が挙げられ、また光安定可能を有する部位としてはヒンダードアミン骨格が挙げられる。

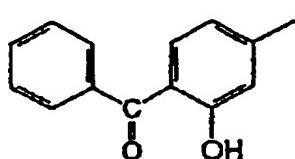
【0024】

これらの骨格の具体的構造を示せば、

ベンゾフェノン骨格：

【0025】

【化1】

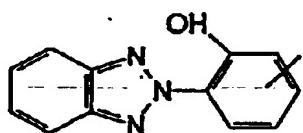


【0026】

ベンゾトリアゾール骨格：

【0027】

【化2】

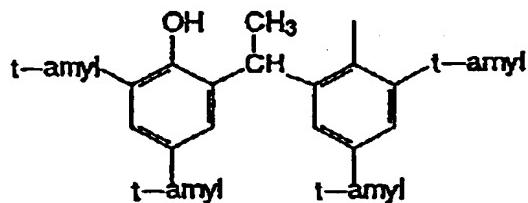
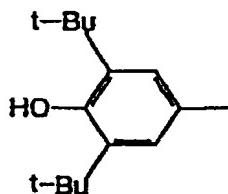


【0028】

ヒンダードフェノール骨格：

【0029】

【化3】

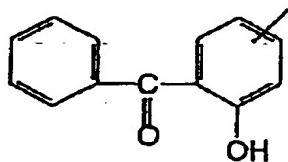


【0030】

サリチレート骨格：

【0031】

【化4】

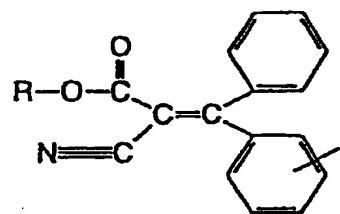


【0032】

シアノアクリレート骨格：

【0033】

【化5】

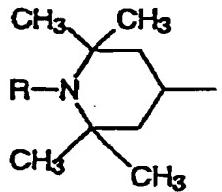


【0034】

及び、ヒンダードアミン骨格：

【0035】

【化6】



【0036】

である。

【0037】

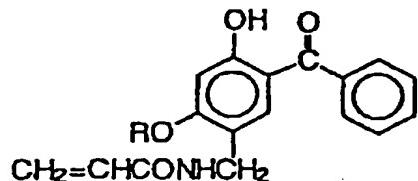
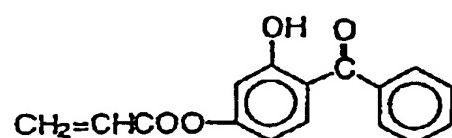
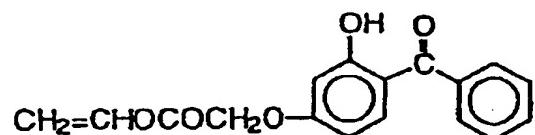
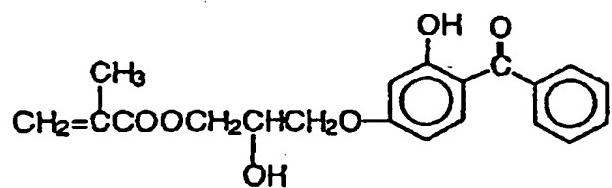
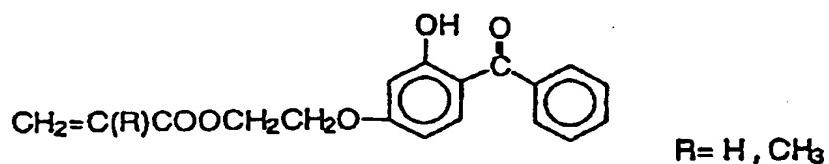
紫外線吸収能及び／または光安定可能を有する部位を有するモノマーの具体例は、上記した紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位と、メタクロイル基、アクリル基、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和基を有するものである。

【0038】

そのようなモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。まず、ベンゾフェノン骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。

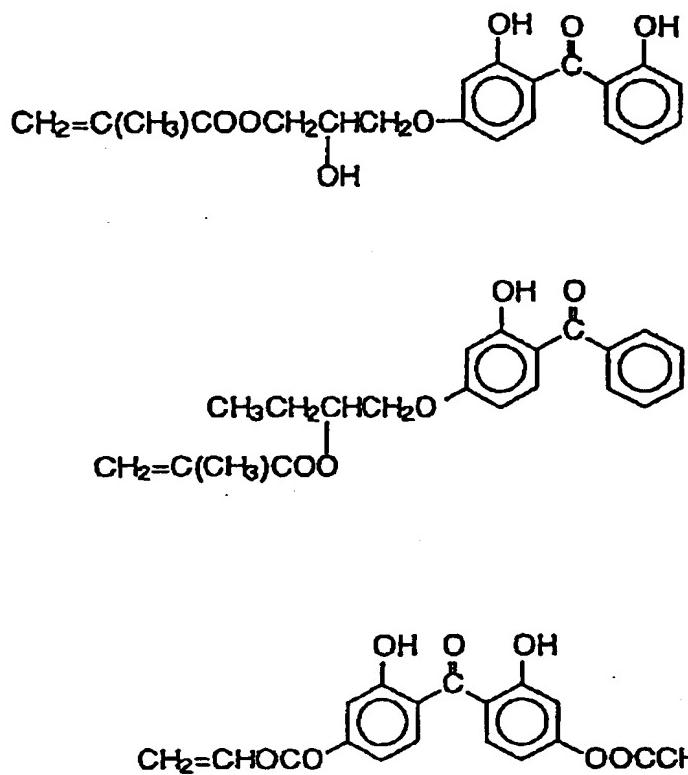
【0039】

【化7】

 $R = \text{CH}_3, (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$  $R = \text{H}, \text{CH}_3$

【0040】

【化8】

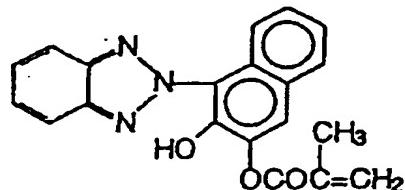
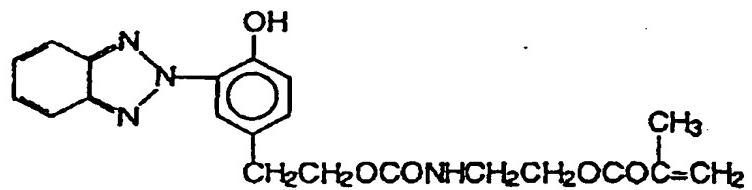
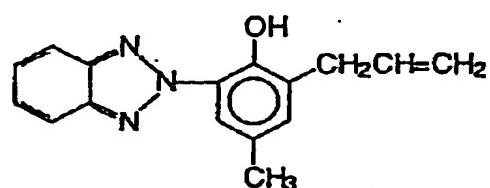
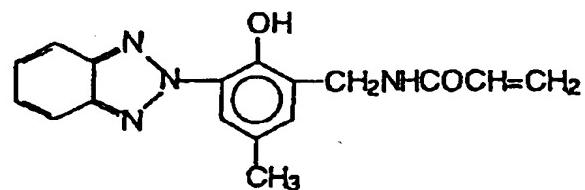


【0041】

また、ベンゾトリアゾール骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。

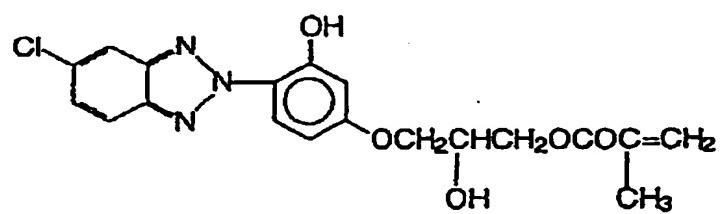
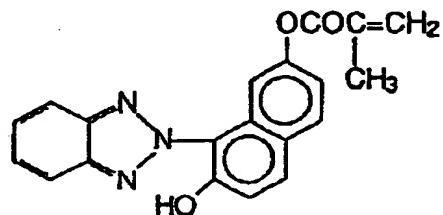
【0042】

【化9】



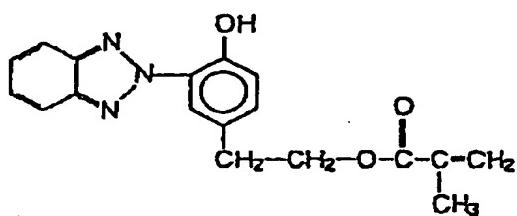
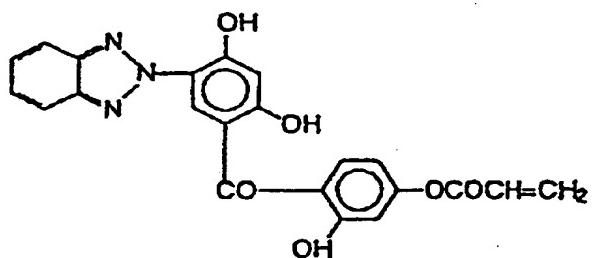
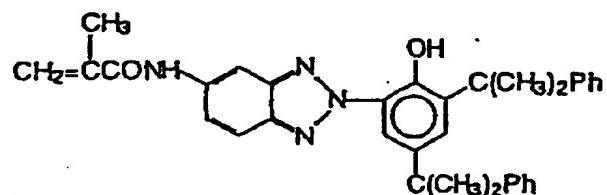
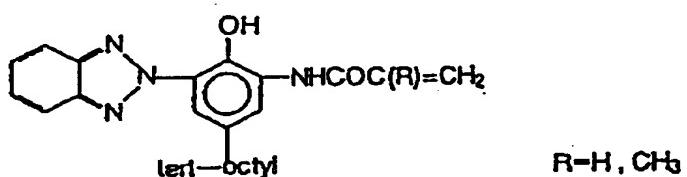
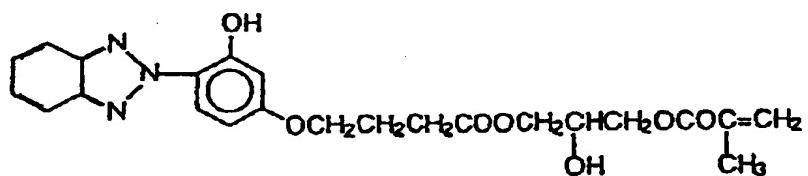
【0043】

【化10】



【0044】

【化11】



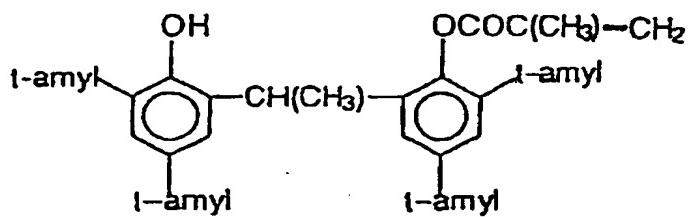
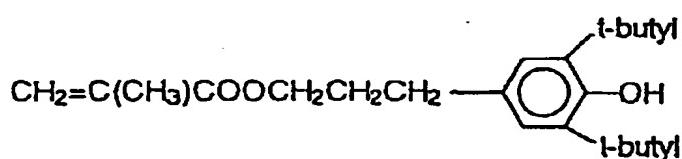
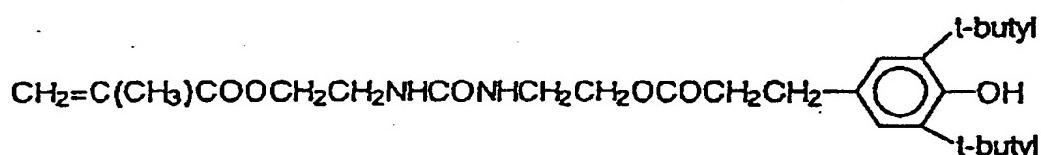
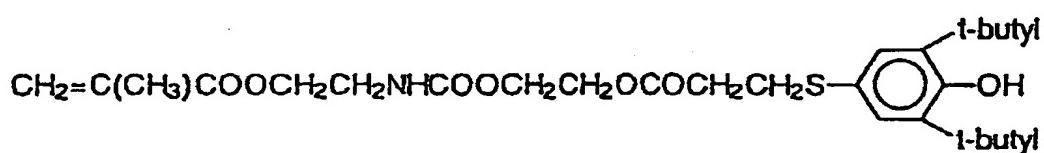
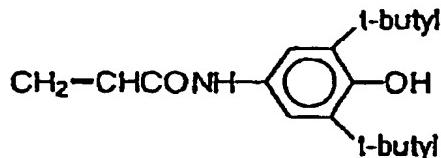
【0045】

さらに、ヒンダードフェノール骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマー

の具体例としては、次のものが挙げられる。

【0046】

【化12】



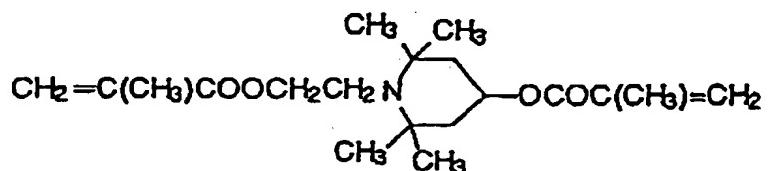
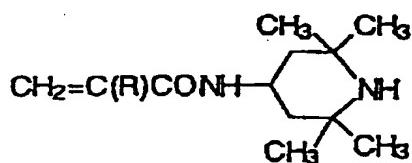
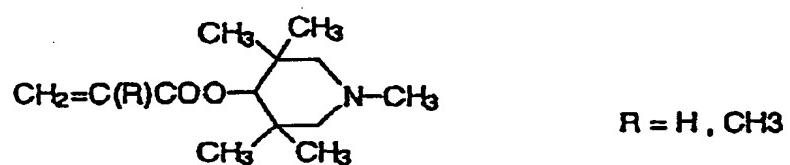
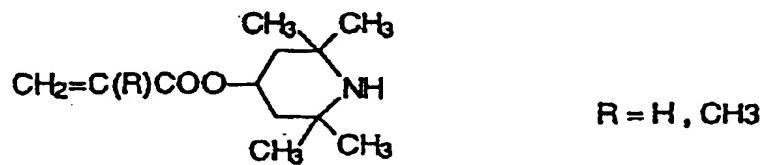
【0047】

また、ヒンダードアミン骨格を有する光安定部位を有するモノマーの具体例と

しては、次のものが挙げられる。

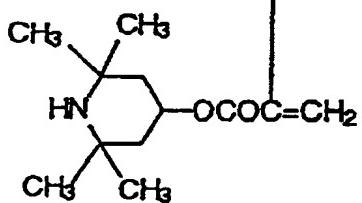
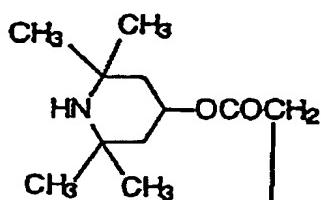
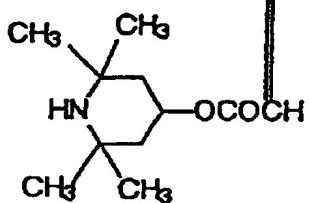
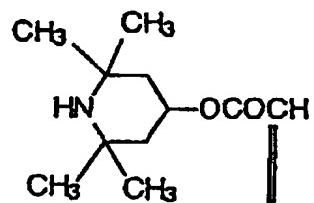
【0048】

【化13】



【0049】

【化14】



【0050】

紫外線吸収能および／または光安定可能を有する部位を有するモノマーとして、市販されているものを利用するこども可能であり、市販品の例としては、ベンゾトリアゾール骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーとして、大塚化学株式会社から入手可能な RUV A - 93 (2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルアクリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール) が挙げられる。

【0051】

また、ヒンダードアミン骨格を有する光安定化部位を有するモノマーとして、旭電化工業株式会社から入手可能なアデカスタブLA-82(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート)、同LA-87(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート)が挙げられる。

【0052】

本発明に用いられる高分子分散剤は、公知の溶液重合によって得ることができる。具体的には、ポリマーを構成するモノマー成分と、紫外線吸収能及び／または光安定化能を有する部位を有するモノマーとを、重合触媒の存在下に溶媒中ににおいて溶液重合することによって得ることができる。公知の溶液重合法の具体例としては、特開昭59-162163号公報、特公平2-11542号公報、特公平2-7901号公報、特公平2-7897号公報等が挙げられる。

【0053】

この態様において用いることができるポリマーを構成するモノマー成分の具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソブロビル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシルエチ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル等のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル及び酢酸ビニル等のビニルエステル類や、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等、スチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル類、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類、エチレン、プロピレン、イソプロピレンブタジエン、ビニルピロリドン、塩化ビニ

ル、ビニルエーテル、ビニルケトン、クロロブレン等と、カルボキシル基を含むアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸またはそのモノアルキルエステル、イタコン酸またはそのモノアルキルエステル、フマル酸またはそのモノアルキルエステルなどのエチレン性不飽和カルボン酸や、アミド基を有するアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等、アミノ基を含むN-メチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルアミノエステル類や、N-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、等のアルキルアミノ基を有する不飽和アミド類等と、ビニルピリジン等のモノビニルピリジン類、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどのアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類、ビニルイミダゾール等、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸及びその塩、2-アクリロイルアミノ-2-メチルスルホン酸およびその塩等のスルホン基を有するものが挙げられる。これらのモノマーは、単独または2種以上を混合して用いることができる。

【0054】

本発明の好ましい態様による高分子分散剤は構造中に疎水性基と親水性基を有するものであるのが好ましく、親水基はカルボキシル基、スルホン酸基、磷酸基、アミド基、アミノ基のいずれかの官能基を有するものであるのが好ましく、単独または2種以上で用いることができる。親水性基の高分子分散剤への導入は、前記親水性基を有するモノマーを用いることによって行うことができる。

【0055】

親水性基を有するモノマーの具体例は、カルボキシル基を含むアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸またはそのモノアルキルエステル、イタコン酸またはそのモノアルキルエステル、フマル酸またはそのモノアルキルエステルなどのエチレン性不飽和カルボン酸、アミド基を有するアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等、アミノ基を含むN-メチルアミノエチルメタクリレート、

N-メチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルアミノエステル類や、N-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、等のアルキルアミノ基を有する不飽和アミド類等と、ビニルピリジン等のモノビニルピリジン類、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどのアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類、ビニルイミダゾール等、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸及びその塩、2-アクリロイルアミノ-2-メチルスルホン酸およびその塩等のスルホン基を有するものが挙げられる。

【0056】

疎水基はアルキル基、置換アルキル基、芳香族単環炭化水素基、縮合多環芳香族炭化水素基、複素単環基、縮合複素環基のいずれかの官能基を有するものであるのが好ましく、単独または2種以上で用いることができる。

【0057】

本発明の好ましい態様による高分子分散剤は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体のいずれからなるものであり、適宜選択される重合法によって重合し、製造することができる。

【0058】

3. 色材

本発明の好ましい態様に依れば、本発明のインク組成物に含まれる色材は顔料が好ましい。顔料としては、無機顔料、有機顔料のいずれも使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーネスト法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ染料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、

酸性染料型キレートなど)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。顔料の粒径は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0059】

特に黒インクとして使用されるカーボンブラックとしては、三菱化学製のNo.2300, No.900, MCF88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, MA8, MA100, No2200B 等が、コロンビア社製の Raven5750, Raven5250, Raven5000, Raven3500, Raven1255, Raven700 等が、キャボット社製のRegal 400R, Regal 330R, Regal 1660R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400 等が、デグッサ社製の Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Color Black S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4 等が使用できる。

【0060】

また、有機顔料としては、アゾ染料(アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む)、多環式顔料(例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサンジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など)、染料キレート(例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

【0061】

イエローインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Yellow 1, C.I.Pigment Yellow 2, C.I.Pigment Yellow 3, C.I.Pigment Yellow 12, C.I.Pigment Yellow 13, C.I.Pigment Yellow 14C, C.I.Pigment Yellow 16, C.I.Pigment Yellow 17, C.I.Pigment Yellow 73, C.I.Pigment Yellow 74, C.I.Pigment Yellow 75, C.I.Pigment Yellow 83, C.I.Pigment Yellow 93, C.I.Pigment Yellow 95, C.I.Pigment Yellow 97, C.I.Pigment Yellow 98, C.I.Pigment Yellow 114, C.I.Pigment Yellow 128, C.I.Pigment Yellow 129, C.I.Pigment Yellow 151, C.I.

.Pigment Yellow154 等が挙げられる。

【0062】

また、マゼンタインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Red 5, C.I.Pigment Red 7, C.I.Pigment Red 12, C.I.Pigment Red 48(Ca), C.I.Pigment Red 48(Mn), C.I.Pigment Red 57(Ca), C.I.Pigment Red 57:1, C.I.Pigment Red 112, C.I.Pigment Red 123, C.I.Pigment Red 168, C.I.Pigment Red 184, C.I.Pigment Red 202 等が挙げられる。

【0063】

シアンインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Blue 1, C.I.Pigment Blue 2, C.I.Pigment Blue 3, C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 15:3 4, C.I.Pigment Blue 16, C.I.Pigment Blue 22, C.I.Pigment Blue 60, C.I.Vat Blue 4, C.I.Vat Blue 60 等が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。

【0064】

これらの顔料の粒径は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0065】

本発明の好ましい態様に依れば、これらの顔料は前記高分子分散剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインクに添加されるのが好ましい。さらに、界面活性剤を併用しても構わない。

【0066】

4. 水溶性有機溶媒

本発明の好ましい態様に依れば、本発明に使用するインク組成物は、高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、2-ブテン-1,

4-ジオール、2-エチル-1、3-ヘキサンジオール、2-メチル-2、4-ペンタンジオールなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールエイルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、などの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。これら水溶性有機溶媒の本発明のインク組成物中の含有量は、総量でインク組成物の10~40重量%、より好ましくは10~20重量%の範囲である。

【0067】

さらに、インクの乾燥時間を短くする目的で、上記の高沸点有機溶媒に加えて、低沸点有機溶剤をさらに添加しても構わない。用いる低沸点有機溶剤の好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-ブロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペントノールなどがあげられる。特に一価のアルコールが好ましい。

【0068】

5. その他の添加剤

更に本発明の好ましい態様に依れば、本発明によるインク組成物は、水酸化アルカリ、三級アミン、またはアンモニアを含有してなるのが好ましい。これらの添加によって、長時間の保管においても色材の凝集や粘度の上昇がなく保存安定性に優れ、また、開放状態（室温で空気に触れている状態）で放置しても流動性と再分散性を長時間維持し、更に、印字中もしくは印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりが生じることもなく吐出安定性が高いインク組成物が得られる。

【0069】

本発明によるインク組成物に添加することのできる水酸化アルカリは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムであり、本発明のインク組成物への添加量は、0.01~5重量%であり、好ましくは0.05~3重量%である

【0070】

本発明によるインク組成物に添加することのできる三級アミンは、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロペノールアミン、ブチルジエタノールアミン等が挙げられる。これらは、単独で使用しても併用しても構わない。これら三級アミンの本発明のインク組成物への添加量は、0.1~10重量%、より好ましくは、0.5~5重量%である。

【0071】

本発明のインク組成物は、さらに界面活性剤を含有することができる。界面活性剤の例としては、アニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、非イオン性界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど）および、アセチレングリコール（オレフィンY、サーフィノール82、104、465、および485（いずれもAir Products and Chemicals Inc. 製）が挙げられる。これらは単独使用または二種以上で併用することができる。

【0072】

更に、本発明のインク組成物には、糖を含有することができる。本発明のインク組成物に用いることのできる糖は、单糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）及び多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。

【0073】

また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2 \sim 5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。

【0074】

これら糖類の含有量は、インクの0.1～40重量%、より好ましくは1～30重量%の範囲である。

【0075】

更に、本発明のインク組成物には、ポリマー微粒子を含有することができる。本発明に用いられるポリマー微粒子は汎用のものを用いることができ、かかるポリマー微粒子としては、アクリル系ポリマー、酢酸ビニル系ポリマー、スチレン-1-ブタジエン系コポリマー、アクリル-1-ズチレン系コポリマー、ブタジエン系ポリマー、スチレン系ポリマーなどが挙げられる。また、これらのポリマー微粒子の粒子径は200nm程度以下が好ましく、より好ましくは5～200nm程度である。本発明の好ましい態様に依れば、ポリマー微粒子は、ポリマーエマルジョンの分散粒子としてインク組成物中に分散されてなるのが好ましい。

【0076】

すなわち、本発明によるインク組成物を調製するにあたり、ポリマー微粒子は、ポリマーエマルジョンの形態で、インク組成物を構成する成分と混合されるのが好ましい。これらのポリマー微粒子はポリマーエマルジョンの形態として市販されているものを使用することも可能であり、例えばマイクロジェルE1002、E-5002（スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョン、日本ペイント株式会社製）、ポンコート4001（アクリル系ポリマーエマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社）ポンコート5454（スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社）、SAE-1014（スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョン、日本ゼオン株式会社製）、サイビノールSK-200（アクリル系ポリマーエマルジョン、サイデン化学株式会社製）、

などが挙げられる。

【0077】

本発明の好ましい態様に依れば、ポリマー微粒子を構成するポリマーのガラス転移点が30℃以下であるものが好ましい。このようなポリマーを用いることで本発明によるインク組成物は、常温において確実に皮膜を形成する。

【0078】

更に本発明の好ましい態様に依れば、ポリマー微粒子がポリマーエマルジョンの分散粒子としてインク組成物中に分散されてなる場合、ポリマーエマルジョンの最低成膜温度が30℃以下であることが好ましい。ここで、最低成膜温度とは、ポリマーエマルジョンをアルミニウム等の金属板の上に薄く流延し、温度を上げていった時に透明な連続フィルムの形成される温度をいう。この態様に依れば、印刷物の速乾性、指触性、耐擦性、および耐水性の向上を図ることができる。

【0079】

その他、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤、防かび剤、りん系酸化防止剤等を添加しても良い。

【0080】

本発明によるインク組成物は、前記成分を適当な方法で分散、混合することによって製造することができる。好ましくは、まず顔料と本発明の好ましい態様に用いられる紫外線吸収能及び/又は光安定化能を有する高分子分散剤と水を適当な分散機（例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジデータミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ジェットミル、オングミルなど）で混合し、均一な顔料分散液を調製する。次いで、水に水溶性有機溶媒を加えて充分溶解させインク溶媒を調製する。また、必要に応じて、水酸化アルカリ、三級アミン、糖、pH調節剤、防腐剤、防黴剤を添加し充分に溶解させインク溶媒を調製する。

【0081】

さらにポリマー微粒子を添加する場合は、かかるポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンを前記インク溶媒に添加し充分に攪拌して調製する。かかるインク溶媒を、適当な分散機で攪拌状態の前記顔料分散液に徐々に滴下し

、さらに充分に攪拌する。充分に攪拌した後に、目詰まりの原因となる粗大粒子および異物を除去するために、濾過を行って目的のインク組成物を得る。

【0082】

6. インクジェット記録方法

本発明のインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。本発明のインク組成物をインクジェット記録用として用いた場合には、インクジェット記録方式を用いたプリンターであれば、如何なるプリンターにおいても使用することができる。例えば、プリンターヘッドに圧電素子を利用した圧電記録方法のプリンターおよびプリンターヘッドに発熱抵抗素子のヒーター等の熱エネルギーを利用した熱ジェット記録方法のプリンターの何れにも使用することができる。

【0083】

更に、本発明によるインク組成物は、複数のカラーインク組成物を用いたカラーインクジェット記録方法に好ましく用いられる。

【0084】

【実施例】

<高分子分散剤1>

スチレン(30g)、RUV A-93(2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルアクリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール)(20g)、メタクリル酸(50g)と重合開始剤の α , α' , -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)2gをトルエン(200g)に溶解する。混合物を脱気したのち、窒素置換しながら、60℃で反応させる。反応終了後に冷却し、生成したポリマーをメタノールで沈殿し、濾過してポリマー粉末を得る。

【0085】

次いで、得られたポリマー粉末を脱イオン水中に水酸化カリウムで中和し、透明な水溶液を得る。GPCにて分子量を測定したところ、分子量は7000であった。

【0086】

<高分子分散剤2>

スチレン(50g)、メタクリル酸(50g)と重合開始剤の α , α' , -アソビスイソブチロニトリル(AIBN)2gをトルエン(200g)に溶解する。混合物を脱気したのち、窒素置換しながら、60℃で反応させる。反応終了後に冷却し、生成したポリマーをメタノールで沈殿し、濾過してポリマー粉末を得る。

【0087】

次いで、得られたポリマー粉末を脱イオン水中に水酸化カリウムで中和し、透明な水溶液を得る。GPCにて分子量を測定したところ、分子量は7000であった。

【0088】

<ポリマーエマルジョン1>

攪拌機、還流冷却器、滴下装置および温度計と窒素導入管を備えた反応容器に、蒸留水200ml、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.6gを仕込み、窒素雰囲気中で、攪拌しながら70℃まで加温し、さらに過硫酸カリウム2gを添加した。一方、ブチルアクリレート40g、スチレン50g、アクリル酸5g、t-ドデシルメルカプタン0.10gとを混合溶解して、これを前記反応容器中に滴下する。さらに、70℃で6時間反応させた後、常温まで冷却し、中和剤としてアンモニア水を添加してPHを調製し、10μmのフィルターで濾過して、ポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンを得る。

【0089】

<ポリマーエマルジョンのガラス転移点(Tg)及び最低成膜温度(MFT)の測定>

(ガラス転移点の測定)

前記ポリマーエマルジョンの水分を乾燥させて得られたフィルムを示差走査熱量測定装置(DSC)にて昇温速度10℃/minで測定した。

【0090】

(最低成膜温度の測定)

最低成膜温度測定装置をセットし、アルミニウム製の試料板上の温度勾配が平衡に達したところで、試料の前記ポリマーエマルジョンを薄く延ばして乾燥させ

た。乾燥終了後に試料板上を観察すると、最低成膜温度以上の温度領域では透明な連続フィルムが形成されるが、最低成膜温度以下の温度領域では白色粉末状となる。この境界の温度を最低成膜温度として測定した。

【0091】

<インクの調製>

カラーインク1

(イエローインク1)

C. I. Pigment Yellow 93

	3重量%
高分子分散剤1	2重量%
グリセリン	10重量%
トリエタノールアミン	1重量%
KOH	0.1重量%
純水	残量

(イエローインク2)

C. I. Pigment Yellow 93

	3重量%
高分子分散剤1	2重量%
グリセリン	10重量%
マルチトール	7重量%
2-ビロリドン	2重量%
トリエタノールアミン	1重量%
KOH	0.1重量%
純水	残量

(イエローインク3)

C. I. Pigment Yellow 93

	3重量%
高分子分散剤1	2重量%
ポリマーエマルジョン1	3重量%

グリセリン	10重量%
マルチトール	7重量%
2-ピロリドン	2重量%
トリエタノールアミン	1重量%
KOH	0.1重量%
純水	残量

<(イエローインク4) 比較例>

C. I. Pigment Yellow 93

	3重量%
高分子分散剤2	2重量%
グリセリン	10重量%
トリエタノールアミン	1重量%
KOH	0.1重量%
純水	残量

<(イエローインク5) 比較例>

C. I. Pigment Yellow 93

	3重量%
高分子分散剤2	2重量%
グリセリン	10重量%
マルチトール	7重量%
2-ピロリドン	2重量%
トリエタノールアミン	1重量%
KOH	0.1重量%
純水	残量

<(イエローインク6) 比較例>

C. I. Pigment Yellow 93

	3重量%
高分子分散剤2	2重量%
ポリマーエマルジョン1	3重量%

グリセリン	10重量%
マルチトール	7重量%
2-ピロリドン	2重量%
トリエタノールアミン	1重量%
KOH	0.1重量%
純水	残量

<評価試験>

<評価1：耐光性>

(印字方法) セイコーエプソン製インクジェットプリンターMJ8000Cを用いて、イエローインク1～6を普通紙Xerox 4024、Xerox P及びインクジェット専用紙(セイコーエプソン(株)製)に100%dutyで印字し、3cm×3cmのベタ画像を得る。

(実施例1) 上記の印字方法でイエローインク1を用いて得られた記録物。

(実施例2) 上記の印字方法でイエローインク2を用いて得られた記録物。

(実施例3) 上記の印字方法でイエローインク3を用いて得られた記録物。

(比較例1) 上記の印字方法でイエローインク4を用いて得られた記録物。

(比較例2) 上記の印字方法でイエローインク5を用いて得られた記録物。

(比較例3) 上記の印字方法でイエローインク6を用いて得られた記録物。

【0092】

(評価方法) 上記の方法で得られたベタ画像の記録物をキセノンフェードメーターを用い600時間の暴露試験を行い、ベタ画像部分の暴露前の色と暴露後の色を、Macbeth CE-7000分光光度計(Macbeth製)で測定し、CIEで規定されるL*a*b*色差表示法で示し、ベタ画像部分の暴露前後の色変化を次式で求める色差で表わす。

【0093】

$$\text{色差: } \Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

以下の基準で評価した。

$$\text{評価基準: } O: \Delta E^*_{ab} \leq 10$$

$$D: 10 < \Delta E^*_{ab} \leq 20$$

$$\times : \Delta E^*_{ab} > 2.0$$

また、ベタ画像部分の暴露前の色濃度と暴露後の色濃度を、Macbeth 濃度計TR927 (Macbeth製) で測定し、ベタ画像部分の暴露前後の色濃度変化を以下の基準で評価する。

評価基準： ○：OD値の変化が5%以下。

△：OD値の変化が5～10%。

×：OD値の変化が10%以上。

【0094】

評価結果は次に示される通りである。

【0095】

【表1】

評価1

	インク	耐光性	
		暴露前後の色差	暴露前後のOD値変化
実施例1	イエローインク1	○	○
実施例2	イエローインク2	○	○
実施例3	イエローインク3	○	○
比較例1	イエローインク4	×	×
比較例2	イエローインク5	×	×
比較例3	イエローインク6	×	×

【0096】

<評価2 耐擦性試験（耐ラインマーカー性）>

評価1で印字した記録物を24時間常温で乾燥させた後に、ゼブラ社水性蛍光ペン ZEBRA PEN 2 (商標) を用いて、かかる記録物の印刷文字を筆圧 $4.9 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ で擦り、汚れの有無を目視で観察し、次のように評価する。

2回擦っても全く汚れが生じない。 : ○

1回の擦りでは汚れが生じる。 : ×

この評価結果は、次の表に示されるとおりである。

【0097】

【表2】

評価2

		耐擦性
実施例1	イエローインク1	×
実施例2	イエローインク2	×
実施例3	イエローインク3	○
比較例1	イエローインク4	×
比較例2	イエローインク5	×
比較例3	イエローインク6	○

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 耐光性に優れた印刷画像を実現するインク組成物の提供。

【解決手段】 顔料を紫外線吸収能及び／又は光安定化能を有する高分子分散剤で分散せしめた顔料分散液を用いることによって、インク組成物の耐光性を向上させることができる。さらに、皮膜形成能を有するポリマー微粒子を含有することによって、耐擦性を得ることができる。

【選択図】 なし

【書類名】 職權訂正データ
 【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002369
 【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
 【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093388
 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社 知的財産部 内
 【氏名又は名称】 鈴木 喜三郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100095728
 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社 知的財産部 内
 【氏名又は名称】 上柳 雅誉

【選任した代理人】

【識別番号】 100107261
 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社 知的財産部 内
 【氏名又は名称】 須澤 修

出願人履歴情報

識別番号 [000002369]

1. 変更年月日 1990年 8月20日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
氏 名 セイコーエプソン株式会社

THIS PAGE BLANK (68716)